



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 6/04, 6/06, B01J 31/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14665 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1991 (03.10.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00543 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 1991 (20.03.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 09 910.5 28. März 1990 (28.03.90) DE (71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder: HERRMANN, Wolfgang, Anton ; Gartenstrasse 69, D-8050 Freising (DE). WAGNER, Werner ; Schliersee-strasse 29, D-8000 München (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: USE OF ORGANIC DERIVATIVES OF RHENIUM OXIDES AS CATALYSTS FOR ETHENOLYTIC METATHESIS OF OLEFINIC COMPOUNDS AND PROCESS FOR ETHENOLYTIC METATHESIS OF OLEFINIC COMPOUNDS USING THESE CATALYSTS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ORGANISCHEN DERIVATEN VON RHENIUMOXIDEN ALS KATALYSATOREN ZUR ÄTHENOLYTISCHEN METATHESE OLEFINISCHER VERBINDUNGEN UND VERFAHREN ZUR ÄTHENOLYTISCHEN METATHESE VON OLEFINISCHEN VERBINDUNGEN MIT HILFE DIESER KATALYSATOREN</p>		
<p>(57) Abstract  The invention relates to the use of compounds of general formula (I): <math>R^1_a Re_b O_c</math>, where a is 1 to 6, b is 1 to 4, and c is 1 to 14 and the sum of a, b and c is compatible with the penta- or heptavalency of the rhenium and provided that c is not greater than 3b, and where <math>R^1</math> is an alkyl residue with 1 to 9 carbon atoms, a cycloalkyl residue with 5 to 10 carbon atoms or an aralkyl residue with 7 to 9 carbon atoms, where <math>R^1</math> can be at least partially fluorinated, the compounds contain not more than three groups with more than 6 carbon atoms per rhenium atom and at least one hydrogen atom is also linked to the carbon atom in the <math>\alpha</math> position, which are applied to oxidic carrier materials, as catalysts for ethenolytic metathesis of olefinic compounds. The invention also relates to a process for metathesis of olefins in which olefins of formula (II), where n is a whole number between 1 and 28, K stands for H or F, Y stands for H or alkyl with 1 to 10 carbon atoms and Z stands for H or a non-aromatic hydrocarbon residue with 1 to 6 carbon atoms, but Y and Z are not hydrogen simultaneously, and the substituent <math>R^2</math> is H, alkyl, halogen, <math>COOR^3</math> or <math>OR^4</math>, where <math>R^3</math> and <math>R^4</math> stand for alkyl with 1 to 15, preferably 1 to 6, carbon atoms or phenyl, which can also contain 1 to 3 substituents on the ring or where <math>R^4</math> stands for trialkylsilyl <math>R^5_3Si</math>, where <math>R^5</math> stands for alkyl with 1 to 5, preferably 1 to 3, carbon atoms, are reacted with ethylene on catalysts consisting of oxidic support materials which are applied to the rhenium compounds of the above-mentioned type.</p>		

(57) Zusammenfassung Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1_a Re_b O_c$  (I), worin a 1 bis 6, b 1 bis 4 und c 1 bis 14 sind und die Summe von a, b und c so ist, dass sie der 5- bis 7-Wertigkeit des Rheniums gerecht wird mit der Massgabe, dass c nicht grösser als 3.b ist, und worin  $R^1$  einen Alkylrest mit 1 bis 9 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen oder einen Aralkylrest mit 7 bis 9 C-Atomen darstellt, wobei  $R^1$  wenigstens teilweise fluoriert sein kann, die Verbindungen nicht mehr als drei Gruppen mit mehr als 6 C-Atomen je Rheniumatom enthalten und an das C-Atom in  $\alpha$ -Stellung noch wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist, die auf oxydische Trägermaterialien aufgebracht sind, als Katalysatoren zur äthenolytischen Metathese olefinischer Verbindungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Metathese von Olefinen, bei dem man Olefine des Typs  $YCZ = CZ(CX_2)_n R^2$  (II), worin n eine ganze Zahl von 1 bis 28, X H oder F ist, Y H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen ist und Z H oder einen nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, wobei Y und Z jedoch nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und der Substituent  $R^2$  H, Alkyl, Halogen,  $COOR^3$  oder  $OR^4$  ist, worin  $R^3$  und  $R^4$  Alkyl mit 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, das am Ring noch 1 bis 3 Substituenten enthalten kann oder worin  $R^4$  Trialkylsilyl  $R^5_3 Si$  ist, worin  $R^5$  Alkyl mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen darstellt, mit Äthylen an Katalysatoren umgesetzt, die aus oxydischen Trägermaterialien bestehen, auf die Rheniumverbindungen der vorgenannten Art aufgebracht sind.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Sowjet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TC	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Verwendung von organischen Derivaten von Rheniumoxiden als Katalysatoren zur äthenolytischen Metathese olefinischer Verbindungen und Verfahren zur äthenolytischen Metathese von olefinischen Verbindungen mit Hilfe dieser Katalysatoren

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur sogenannten äthenolytischen Metathese (Äthenolyse) von nicht-funktionalisierten und funktionalisierten Olefinen unter Verwendung von organischen Derivaten von Rheniumoxiden, sowie auf die Verwendung von solchen Derivaten als Katalysatoren zu dieser Äthenolyse.

Der Begriff Äthenolyse bezeichnet die Spaltung von olefinischen Verbindungen in Gegenwart des Olefin-Grundkörpers Äthylen, und zwar in der Weise, daß die Doppelbindungen des betreffenden Olefins und des Äthylens auseinandergebrochen werden und sich die resultierenden Bruchstücke in statistischer Weise zu neuen olefinischen Verbindungen vereinigen. Dabei entsteht ein einziges Produkt dann, wenn man ein symmetrisches Monoolefin einsetzt. Aus einem unsymmetrischen Monoolefin erhält man zwei verschiedene Produkte. Bei Einsatz von Di- und Oligoolefinen erhöht sich die Zahl der Produkte entsprechend. Zur Äthenolyse von Olefinen gehört im weiteren Sinne auch die Ringöffnung von Cycloolefinen, wobei man aus einem Cycloolefin mit  $n$  Ringgliedern durch Äthenolyse ein  $\omega, \omega'$ -Diölefin mit  $n + 2$  Kettengliedern erhält.

Äthenolytische Olefin-Spaltungen sind für die Herstellung von Fein- und Großchemikalien seit geraumer Zeit von industriellem Interesse. So sind das Phillips-Verfahren zur Herstellung von Neohexen (3,3-Dimethyl-1-buten) und das Shell-Verfahren zur Herstellung von  $\omega, \omega'$ -Diölefinen, die als Vernetzer bei der Olefin-Polymerisation oder zur Herstellung bifunktioneller Verbindungen technisch wichtig sind, industrielle Beispiele der katalytischen Olefin-Äthenolyse.

Während man bei der herkömmlichen Olefin-Metathese, zumeist "Selbstmetathese" genannt, den Zweck verfolgt, ein unsymmetrisches Olefin in zwei andere Olefine mit kürzerer oder längerer C-Atomkette überzuführen oder ein cyclisches Olefin ringöffnend zu di- bzw. polymerisieren, unterscheidet sich die Äthenolyse davon dergestalt, daß man grundsätzlich endständige Olefine ( $\alpha$ -Olefine) erzeugt, wobei die Fragmente, die durch den Bruch des Ausgangsolefins an der Doppelbindung entstehen, jeweils um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verlängert werden. Die Äthenolyse innenständiger Olefine ist somit das Gegenstück zur Selbstmetathese von  $\alpha$ -Olefinen.

Die Äthenolyse ist praktisch immer eine Druckreaktion und insofern auch verfahrenstechnisch von der herkömmlichen Olefin-Metathese unterschieden. In aller Regel hat man auch unterschiedliche Katalysatoren für die beiden Prozesse verwendet.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R}^1_a\text{Re}_b\text{O}_c$  (I), worin a 1 bis 6, b 1 bis 4 und c 1 bis 14 sind und die Summe von a, b und c so ist, daß sie der 5- bis 7-Wertigkeit des Rheniums gerecht wird mit der Maßgabe, daß c nicht größer als  $3 \cdot b$  ist, und worin  $\text{R}^1$  einen Alkylrest mit 1 bis 9 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen oder einen Aralkylrest mit 7 bis 9 C-Atomen darstellt, wobei  $\text{R}^1$  wenigstens teilweise fluoriert sein kann, die Verbindungen nicht mehr als drei Gruppen mit mehr als 6 C-Atomen je Rheniumatom enthalten und an das C-Atom in  $\alpha$ -Stellung noch wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist, die auf oxydische Trägermaterialien aufgebracht sind, als Katalysatoren (Heterogenkatalysatoren) für die Äthenolyse (äthenolytische Metathese) kettenförmiger und zyklischer, nicht-funktionalisierter und funktionalisierter Olefine eignen. Bei der Verwendung dieser Katalysatoren kann sogar auf die aus vielen Gründen nachteilige Verwendung zusätzlicher Aktivatoren ("Cokatalysatoren") verzichtet werden, wie dies nach älteren Verfahren erforderlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Äthenolyse von olefinischen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man nicht-funktionalisierte oder funktionalisierte Olefine des Typs  $YCZ=CZ-(CX_2)_nR^2$  (II), worin n eine ganze Zahl von 1 bis 28, X H oder F ist, Y H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen ist und Z H oder einen nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, Y und Z jedoch nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und der Substituent  $R^2$  H, Alkyl, Halogen,  $COOR^3$  oder  $OR^4$  ist, worin  $R^3$  und  $R^4$  Alkyl mit 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen oder Phenyl sind, das am Ring noch 1 bis 3 Substituenten enthalten kann oder worin  $R^4$  Trialkyl-silyl  $R_3^5Si$  ist, worin  $R^5$  Alkyl mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen darstellt, mit Äthylen an Katalysatoren umgesetzt, die aus oxydischen Trägermaterialien bestehen, auf die Verbindungen der vorgenannten Art aufgebracht sind. Wenn Z von H verschieden ist, ist es vorzugsweise offenkettiges Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen. Z als Alkyl ist z. B. Cyclohexyl, vorzugsweise aber offenkettiges Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen. Wenn Z Phenyl ist, können die Substituenten Halogen, z. B. Fluor, Chlor oder Brom,  $NO_2$ ,  $NR^6R^7$ ,  $OR^8$  und/oder Alkyl sein. Die Reste  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  sind gleich oder verschieden und können Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen sein.  $R^2$  als Halogen kann Fluor, Chlor, Brom oder Jod sein. Die beiden Z können gleich oder verschieden sein. Wenn Z Wasserstoff und  $R^2$  Halogen ist, ist dieses bevorzugt Brom. Verbindungen, in denen wenigstens ein  $X = F$  ist, sind z. B. 1,6-Di-(perfluor-n-hexyl)-hexen(3) der Formel  $(n-C_6F_{13})-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-(n-C_6F_{13})$  und Perfluorpropen  $C_3F_6$ . Die Gliederzahl n variiert darin vorzugsweise im Bereich von 1 bis 12 und insbesondere bis 8.

Die Katalysatoren sind also nicht nur bei Olefinen mit  $Z = H$ , sondern auch bei der Äthenolyse teilweise fluorierter Olefine wirksam. Sie eignen sich auch für die Äthenolyse innenständiger, funktionalisierter Olefine der Formel  $R^9CH=CH-(CH_2)_nR^{10}$  (III), worin  $R^9$  ein verzweigter oder zweckmäßig unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen,

$R^{10}$  ein Carboxyalkylrest ist, worin der Alkylrest zweckmäßig 1 bis 4 C-Atome hat und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 darstellt. Beispielfhaft sei Methyloleat genannt ( $R^9 = n$ -Octyl,  $R^{10} = CO_2CH_3$ ,  $n = 7$ ).

5

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren katalysieren jedoch nicht nur die Äthenolyse offenkettiger Verbindungen, sondern auch die ringöffnende Äthenolyse von Cycloolefinen und cyclischen Kohlenwasserstoffen mit mehreren olefinischen Strukturelementen. Beispiele sind Cycloocten, 1,5-Cyclooctadien und Cycloolefine mit bis zu 20 Kettengliedern, außerdem cyclische Di- und Oligoolefine, die noch heteroatomhaltige Funktionen tragen.

10

15 In der Formel I bedeutet  $R^1$  eine organische Gruppe, die über ein Kohlenstoffatom, an das noch wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist, an das Metall Rhenium gebunden ist, und zwar Alkylreste mit 1 bis 9 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 C-Atomen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder 1-Norbornyl, oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen, wie Benzyl, vorzugsweise aber Methyl. Die Begriffe Alkyl und Cycloalkyl beinhalten naturgemäß, daß diese Gruppen keine Mehrfachbindungen enthalten. In den Verbindungen kommt aus sterischen Gründen die Anwesenheit von mehr als drei Gruppen mit mehr als 6 C-Atomen je Rheniumatom nicht in Betracht; zweckmäßig enthalten die Verbindungen nur höchstens eine solche Gruppe. Der Begriff der Metathese schließt hierbei die Ringöffnung von Cycloolefinen ein.

20

25

30

Von den Verbindungen der Formel I sind das  $CH_3ReO_3$ , das  $(CH_3)_6Re_2O_3$ , das  $(CH_3)_4Re_2O_4$  und das Pentamethylcyclopentadienylrheniumtrioxyd zwar bekannt, jedoch war die katalytische Wirksamkeit dieser Verbindungen in der Äthenolyse, also in Druckreaktionen des Äthylens, nicht bekannt und ebensowenig zu erwarten wie die der ganzen Verbindungsklasse. Die katalytische Wirkung

35

überrascht um so mehr, als das analog aufgebaute (Trimethylstannoxy)rheniumtrioxid  $[(\text{CH}_3)_3\text{SnO}]\text{ReO}_3$  katalytisch ebenso unwirksam ist wie alle anderen oxidischen Rheniumverbindungen, so das Dirheniumheptoxid  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , verschiedene Perrhenate mit dem Anion  $[\text{ReO}_4]^-$ , das Rheniumtrioxid  $\text{ReO}_3$  und die übrigen Rheniumoxide  $\text{Re}_2\text{O}_5$  und  $\text{ReO}_2$ . Auch  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$  ist unwirksam. In den Verbindungen der Formeln I und II bedeutet Alkyl z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, die verschiedenen Butylreste wie n-, sek-, tert.- und Isobutyl, die verschiedenen Pentyl-, Hexyl- und Octylreste, wie den 2-Äthyl-hexylrest.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren der Formel I lassen sich auf sehr einfache Weise aus  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit Hilfe üblicher Alkylierungsmittel herstellen. Solche Alkylierungsmittel sind z.B. Bor-, Aluminium-, Cadmium-, Quecksilber- und insbesondere Zink- und Zinnverbindungen. Z. B. setzt man Dirheniumheptoxid in einem wasserfreien, gegenüber den Rheniumverbindungen inerten Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran) bei einer Temperatur von  $-80$  bis  $+60^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-30$  bis  $+40^\circ\text{C}$ , mit einer Lösung von  $\text{R}_2^1\text{Zn}$  oder von anderen Alkylierungsmitteln um, wobei  $\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat, filtriert die so entstehende Suspension über eine Tauchfritte und entfernt vom Filtrat die flüchtigen Anteile. Wenn man besonders aktive Zinkalkyle umsetzt, empfiehlt es sich, bei den niedrigeren Temperaturen innerhalb der angegebenen Bereiche zu arbeiten, um eine selektive Umsetzung zu den gewünschten Rheniumverbindungen zu erhalten und so die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zu reduzieren bzw. zu verhindern. In anderen Fällen arbeitet man zweckmäßig bei einer Temperatur von  $0$  bis  $60^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $10$  bis  $40^\circ\text{C}$ . Die Verbindungen der Formel I können Feststoffe oder Flüssigkeiten sein. Sie sind als solche zwar unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, jedoch sind sie vor ihrer Verwendung gut zu trocknen. Dies gilt vor allem auch für die Trägermaterialien.

- Besonders in Betracht kommen Katalysatoren, die als Rheniumverbindung das leicht zugängliche, bei Raumtemperatur feste Methylrheniumtrioxid  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  enthalten. Als Trägermaterialien eignen sich insbesondere Aluminiumoxid und Kombinationen davon mit Siliziumdioxid (z.B.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  im Gewichtsverhältnis 87:13), jedoch auch andere Oxide wie Titan-, Zirkon-, Niob-, Tantal- und Chromoxide für sich oder in Kombination mit Aluminium- und/oder Siliziumdioxid. Das Aluminiumoxid kann je nach Vorbehandlung sauer, neutral oder basisch sein. Die Aktivität dieser Katalysatoren kann erheblich gesteigert werden, wenn die Rheniumverbindungen auf einen durch Erhitzen möglichst weit von Wasser befreiten Träger wie Kiesel-/Aluminiumoxid aufgebracht werden. Enthält nämlich das Trägermaterial größere Feuchtigkeitsmengen, so verringert sich die Aktivität, weil dann die an Rhenium gebundene Alkylgruppe durch das Wasser teilweise als Alkan abgespalten wird, z.B. nach der Gleichung  $\text{CH}_3\text{ReO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HReO}_4$ .
- Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man auf zeit- und energieaufwendige Arbeitsschritte verzichten und dennoch gut reproduzierbare Katalysatoren erhalten.
- Die katalytisch wirkende Rheniumverbindung wird für das vorliegende Verfahren vorteilhaft bei Raumtemperatur aus einem Lösungsmittel, vorzugsweise einer Dichlormethan-Lösung, auf den Katalysatorträger, vorteilhaft Kieselgel/Aluminiumoxid, aufgebracht, wobei lediglich der Katalysatorträger vor seiner Verwendung 2 h bei 550 bis 800°C im Stickstoffstrom von Feuchtigkeit befreit wird, damit das Katalysatorsystem nachher seine volle Aktivität entfaltet.
- Bei der Äthenolyse mit den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren ist darauf zu achten, daß Luft und Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Auch die eingesetzten Olefine sind vor ihrer Verwendung zweckmäßig gut zu



trocknen, um die Bildung von Alkanen als Nebenprodukten zu vermeiden. Die Äthenolyse wird im allgemeinen bei 3 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 bar Äthylendruck und einer Temperatur von -25 bis +70°C, zweckmäßig +20 bis 65°C durchgeführt.

5

Die Möglichkeit, bei solch relativ milden Reaktionsbedingungen zu arbeiten, ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es ist aber auch möglich, noch höhere Temperaturen, z. B. bis 100°C anzuwenden oder bei geringerem, z. B. Atmosphärendruck, zu arbeiten. Jedoch sind hiermit gewöhnlich keine Vorteile verbunden.

10

Beispiele 1 bis 13 - Äthenolyse mit  $(\text{CH}_3)\text{ReO}_3$

In einen 250 ml-Laborautoklaven aus Sicherheitsglas (BÜCHI-Glasreaktor) wurde unter Rühren bei der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur eine Lösung von 13 mg (0,052 mmol) Methylrheniumtrioxid  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  in 0,5 ml Dichlormethan in eine Suspension von 2000 mg Katalysatorträger  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Gewichtsverhältnis 87 : 13, Korngröße unter 15  $\mu\text{m}$ ; 2 h auf 550°C gehalten) in 50 ml Dichlormethan (über Calciumhydrid getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt) eingetragen. Nach 5-minütigem Rühren wurden 2,5 mmol Olefin eingespritzt ( $t = 0$ ) und ein aus Tabelle 1 ersichtlicher Äthylendruck aufgepreßt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h wurden in der Flüssigphase die in der Tabelle 1 angegebenen Produkte gaschromatographisch nachgewiesen.

15

20

25

Beispiele 14 bis 17 - Äthenolyse mit  $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$

Bei der Verwendung dieser Verbindung als Katalysator für die Olefin-Metathese wurde ebenso verfahren wie es in den Beispielen 1 bis 13 für Methylrheniumtrioxid  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  beschrieben ist, nur daß man statt der Lösung von 13 mg Methylrheniumtrioxid nun eine Lösung von 25,4 mg (0,052 mmol) Tetramethyltetraoxodirhenium  $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$  in 0,5 ml Dichlormethan in eine Suspension von 2000 mg des Katalysatorträgers eintrug. Nach einer Reaktionszeit von 5 h wurden in der Flüssigphase die in Tab. 2 angegebenen Produkte gaschromatographisch nachgewiesen.

30

35

Tabelle 1

Äthenolyse nicht-funktionalisierter und funktionalisierter  
offenkettiger und cyclischer Olefine mit  $(\text{CH}_3)\text{ReO}_3$

Beispiel/Ausgangs- material	Reaktions- bedingungen	Produkte	Ausbeuten a) (%)
1) cis/trans-3- Hepten	10 bar/40°C	1-Buten 1-Penten	39 39
2) $\beta$ -Di-iso-buten*	15 bar/40°C	3,3-Dimethyl- 1-buten Isobuten	46 45
3) 1,3-Cyclohexa- dien	8 bar/28°C	1,5-Hexadien 1,3-Butadien 1,4,7-Octatrien	42 40 7
4) Cyclododecen	8 bar/30°C	1,13-Tetradeca- dien	98
5) Cycloocten	8 bar/30°C	1,9-Decadien	91
6) 1,5-Cyclo- octadien	15 bar/35°C	1,5-Hexadien 1,5,9-Decatrien	72 12
7) Cyclopenten	10 bar/28°C	1,6-Heptadien	80
8) 1,9-Cyclohexa- decadien	15 bar/40°C	1,9,17-Octadeca- trien 1,9-Decadien	12 66
9) $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- stilben	18 bar/65°C	1,1-Diphenyl- äthylen	53
10) 2-Norbornen	13 bar/30°C	1,4-Divinylcy- clopentan	67
11) Ölsäure- methylester	15 bar/30°C	1-Decen 9-Decensäure- methylester	44 46
12) Linolsäure- äthylester	15 bar/40°C	1-Hepten 1,4-Pentadien 9-Decensäure- äthylester	33 31 21
13) Geranyl- aceton**	14 bar/-5°C	Isobutylen 2-Methyl-1,5- hexadien 4-(1-Butenyl)- methyl-ke-ton	33 28 29

\* 2,4,4-Trimethyl-2-penten

\*\*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$

(a) Summe der jeweiligen Olefine entspricht dem Umsatz

Tabelle 2

Äthenolyse von Olefinen mit  $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 

Beispiel/Ausgangs- material	Reaktions- bedingungen	Produkte	Ausbeuten a) (%)
14) cis/trans-3- Hepten	10 bar/40°C	1-Buten 1-Penten	35 35
15) 1,3-Cyclohexa- dien	10 bar/30°C	1,5-Hexadien 1,3-Butadien 1,3,7-Octatrien	34 30 10
16) Cyclopenten	20 bar/30°C	1,6-Heptadien	75
17) Ölsäure- methylester	15 bar/30°C	1-Decen 9-Decensäure- methylester	46 44

(a) Summe der jeweiligen Olefine entspricht dem Umsatz

## Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1_a Re_b O_c$  (I), worin a 1 bis 6, b 1 bis 4 und c 1 bis 14 sind und die Summe von a, b und c so ist, daß sie der 5- bis 7-Wertigkeit des Rheniums gerecht wird mit der Maßgabe, daß c nicht größer als 3·b ist, und worin  $R^1$  einen Alkylrest mit 1 bis 9 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen oder einen Aralkylrest mit 7 bis 9 C-Atomen darstellt, wobei  $R^1$  wenigstens teilweise fluoriert sein kann, die Verbindungen nicht mehr als drei Gruppen mit mehr als 6 C-Atomen je Rheniumatom enthalten und an das C-Atom in  $\alpha$ -Stellung noch wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist, die auf oxydische Trägermaterialien aufgebracht sind, als Katalysatoren zur äthenolytischen Metathese olefinischer Verbindungen.
2. Verfahren zur äthenolytischen Metathese von olefinischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Olefine des Typs  $YCZ=CZ-(CX_2)_n R^2$  (II), worin n eine ganze Zahl von 1 bis 28, X H oder F ist, Y H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen ist und Z H oder einen nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, Y und Z jedoch nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und der Substituent  $R^2$  H, Alkyl, Halogen,  $COOR^3$  oder  $OR^4$  ist, worin  $R^3$  und  $R^4$  Alkyl mit 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen oder Phenyl sind, das am Ring noch 1 bis 3 Substituenten enthalten kann oder worin  $R^4$  Trialkylsilyl  $R^5_3 Si$  ist, worin  $R^5$  Alkyl mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen darstellt, mit Äthylen an Katalysatoren umgesetzt, die aus oxydischen Trägermaterialien bestehen, auf die Rheniumverbindungen der im Anspruch 1 definierten Art aufgebracht sind.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger im wesentlichen aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titan-, Zirkon-, Niob-, Tantal-, Chromoxid oder Kombinationen davon besteht.

BEST AVAILABLE COPY

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Äthylendruck von 3 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 20 bar arbeitet.
- 5 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur von -25 bis +70, vorzugsweise von +20 bis +65°C arbeitet.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin der Formel II ein Cycloolefin ist.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin der Formel II ein funktionalisiertes Olefin ist.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>4</sup> Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
- 25 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>5</sup> Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen ist.
10. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der aktive Bestandteil in der Formel I Methylrheniumtrioxid CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> ist.

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 91/00543

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>5</sup> C 07 C 6/04, 6/06, B 01 J 31/12		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>5</sup>	B 01 J, C 07 C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *</b>		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A, P	EP, A, 0373488 (HOECHST) 20 June 1990 see claims 2-10	1-10
A	US, A, 3776973 (E.T. KITTLEMAN) 4 December 1973 see claims 1-13	1-3
A	US, A, 4180524 (R.E. REUSSER) 25 December 1979 see examples; claims 1-4	1-3
A	FR, A, 2499083 (RHONE POULENC) 6 August 1982 see claims 1, 9	1-3
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
28 June 1991 (28.06.91)	27 August 1991 (27.08.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

BEST AVAILABLE COPY

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9100543  
SA 45902

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 21/08/91  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0373488	20-06-90	DE-A- 3940196 JP-A- 2212515	13-06-90 23-08-90
US-A- 3776973	04-12-73	BE-A- 714622 DE-A,B,C 1767376 FR-A- 1561025 GB-A- 1227563 NL-C- 135285 NL-A- 6806209 US-A- 3558515	04-11-68 08-06-72 21-03-69 07-04-71 04-11-68 26-01-71
US-A- 4180524	25-12-79	None	
FR-A- 2499083	06-08-82	None	

EPO FORM 1009

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

**BEST AVAILABLE COPY**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 91/00543**

## I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Cl.<sup>5</sup> C 07 C 6/04, 6/06, B 01 J 31/12

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Cl.<sup>5</sup>

B 01 J, C 07 C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>

## III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

Art\*

Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup>

Betr. Anspruch Nr.<sup>13</sup>

A, P

EP, A, 0373488 (HOECHST)  
20. Juni 1990  
siehe Ansprüche 2-10

1-10

A

US, A, 3776973 (E.T. KITTLEMAN)  
4. Dezember 1973  
siehe Ansprüche 1-13

1-3

A

US, A, 4180524 (R.E. REUSSER)  
25. Dezember 1979  
siehe Beispiele; Ansprüche 1-4

1-3

A

FR, A, 2499083 (RHONE POULENC)  
6. August 1982  
siehe Ansprüche 1,9

1-3

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juni 1991

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27 AUG 1991

Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt

Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten

MISS T. TAZELAAR



**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9100543  
SA 45902

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 21/08/91  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0373488	20-06-90	DE-A- 3940196	13-06-90
		JP-A- 2212515	23-08-90
US-A- 3776973	04-12-73	BE-A- 714622	04-11-68
		DE-A,B,C 1767376	08-06-72
		FR-A- 1561025	21-03-69
		GB-A- 1227563	07-04-71
		NL-C- 135285	
		NL-A- 6806209	04-11-68
		US-A- 3558515	26-01-71
US-A- 4180524	25-12-79	Keine	
FR-A- 2499083	06-08-82	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**BEST AVAILABLE COPY**